

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): IYECHIKA< Yasushi et al.

Application No.:

Group:

Filed: November 15, 2001

Examiner:

For: 3-5 GROUP COMPOUND SEMICONDUCTOR AND LIGHT EMITTING DEVICE

1c986 U.S. PRO
09/987660
11/15/01

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

November 15, 2001
2185-0589P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-350776	11/17/00

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

Attachment:
(703) 200 even

PAYM IN U.S. DOLLARS
Regd. No. 2185-0589P
P. O. Box 2448

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

1. 10P.703 205-121
EYE MIRA
21-11-11
NOVEMBER 13, 2001
116-1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年11月17日

出願番号

Application Number:

特願2000-350776

出願人

Applicant(s):

住友化学工業株式会社



2001年 8月31日

Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152196

【提出日】 平成12年11月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/20
H01L 33/00

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 家近 泰

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 土田 良彦

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 栗田 靖之

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【氏名又は名称】 神野 直美

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

3-5族化合物半導体および発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$) で表され、n型キャリア濃度が $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以下の3-5族化合物半導体であり、p型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする3-5族化合物半導体。

【請求項2】

一般式 $\text{In}_u\text{Ga}_v\text{Al}_w\text{N}$ ($u+v+w=1$, $0 < u \leq 1$, $0 \leq v < 1$, $0 \leq w < 1$) で表される3-5族化合物半導体よりなる第2の層と、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$) で表され、n型キャリア濃度が $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以下の3-5族化合物半導体であり、p型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 以下であり、前記第2の層よりバンドギャップが大きい第1の層とが接してなる構造を有することを特徴とする3-5族化合物半導体。

【請求項3】

一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$) で表され、n型キャリア濃度が $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以下の3-5族化合物半導体であり、p型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 以下である層と、一般式 $\text{In}_a\text{Ga}_b\text{Al}_c\text{N}$ ($a+b+c=1$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$) で表されるp型3-5族化合物半導体よりなる層とが接してなる構造を有することを特徴とする3-5族化合物半導体。

【請求項4】

一般式 $\text{In}_u\text{Ga}_v\text{Al}_w\text{N}$ ($u+v+w=1$, $0 < u \leq 1$, $0 \leq v < 1$, $0 \leq$

表される3-5族化合物半導体よりなる層との間に、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$) で表され、n型キャリア濃度

が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下の 3-5 族化合物半導体であり、p 型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下である層を少なくとも 1 層含むことを特徴とする 3-5 族化合物半導体。

【請求項 5】

一般式 $\text{In}_u\text{Ga}_v\text{Al}_w\text{N}$ ($u+v+w=1$, $0 < u \leq 1$, $0 \leq v < 1$, $0 \leq w < 1$) で表される 3-5 族化合物半導体よりなる第 2 の層の上に、一般式 $\text{In}_p\text{Ga}_q\text{Al}_r\text{N}$ ($p+q+r=1$, $0 \leq p \leq 1$, $0 \leq q \leq 1$, $0 \leq r \leq 1$) で表される前記第 2 の層よりバンドギャップの大きい n 型 3-5 族化合物半導体よりなる層が積層され、該 n 型 3-5 族化合物半導体よりなる層と一般式 $\text{In}_a\text{Ga}_b\text{Al}_c\text{N}$ ($a+b+c=1$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$) で表される p 型 3-5 族化合物半導体よりなる第 3 の層との間にあって、該第 2 の層のある側の反対側に、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$) で表され、n 型キャリア濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下の 3-5 族化合物半導体であり、p 型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下である層を少なくとも 1 層含むことを特徴とする 3-5 族化合物半導体。

【請求項 6】

p 型ドーパントが Mg および/または Zn であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の 3-5 族化合物半導体

【請求項 7】

一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$) で表され、n 型キャリア濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下の 3-5 族化合物半導体であり、p 型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下である 3-5 族化合物半導体を、有機金属気相成長法により 600°C 以上 950°C 以下の温度で成長することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の 3

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の 3-5 族化合物半導体を用いてなることを特徴とする発光素子

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ （ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ）で表される 3-5 族化合物半導体とそれを用いてなる発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

紫外、青色もしくは緑色の発光ダイオードまたは紫外、青色もしくは緑色のレーザーダイオード等の発光素子の材料として、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ （ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ）で表される 3-5 族化合物半導体が知られている。以下、この一般式中の x 、 y および z をそれぞれ InN 混晶比、 GaN 混晶比および AlN 混晶比と記すことがある。該 3-5 族化合物半導体において、特に InN を混晶比で 10% 以上含むものは、 InN 混晶比に応じて可視領域での発光波長を調整できるため、表示用途に特に重要である。

【0003】

ところで、該化合物半導体は混晶比により大きく物性が変化することが知られている。たとえば、 In を含まない GaAlN 系混晶は、熱的な安定性に優れ、良好な結晶を得るために 1000℃ 以上の成長温度を用いることができる。他方、 In を含む InGaAlN 系では、 InN 混晶比にもよるが、熱的な安定性が十分でなく、800℃ 程度の該化合物半導体としては比較的低い温度で成長することが一般的に行われている。このため、可視光領域の発光素子として重要な InGaAlN 系混晶を用いたヘテロ接合では、活性層直後に成長する層、いわゆるバリア層は、活性層と同程度の低い温度で成長する必要がある。一方、バリア

層は、上記のように低温で成長するため、窒素空孔に由来すると思われる残留キャリアの濃度を低い範囲で制御することが難しかった。このため、発光素子とした場合の発光効率の均一性、再現性が十分でない場合がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、InGaAlN系混晶のキャリア濃度を再現性よく低い範囲で制御するために積層して用いることができるp型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下である3-5族化合物半導体を提供することにある。さらに、本発明の目的は、InGaAlN系混晶のキャリア濃度が再現性よく低い範囲で制御された3-5族化合物半導体、および該3-5族化合物半導体を用いてなる高い発光効率の発光素子を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題点を見て鋭意検討した結果、キャリア濃度を制御しにくい低い温度での成長において、p型ドーパントを特定の濃度にドーピングした場合、キャリア濃度の小さいn型の3-5族化合物半導体を再現性よく製造できることを見出し、本発明に至った。

【0006】

すなわち、本発明は、〔1〕一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$)で表され、n型キャリア濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下の3-5族化合物半導体であり、p型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下である3-5族化合物半導体に係るものである。

【0007】

さらに、本発明は、〔2〕一般式 $\text{In}_u\text{Ga}_v\text{Al}_w\text{N}$ ($u+v+w=1$ 、 $0 < u \leq 1$ 、 $0 \leq v < 1$ 、 $0 \leq w < 1$)で表される3-5族化合物半導体よりなる第2の層と、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$)で表され、n型キャリア濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下の3-5族化合物半導体であり、p型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 1×10^{21}

の構造を有する3-5族化合物半導体に係るものである。

【0008】

さらに、本発明は、〔2〕一般式 $\text{In}_u\text{Ga}_v\text{Al}_w\text{N}$ ($u+v+w=1$ 、 $0 < u \leq 1$ 、 $0 \leq v < 1$ 、 $0 \leq w < 1$)で表される3-5族化合物半導体よりなる第2の層と、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$)で表され、n型キャリア濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下の3-5族化合物半導体であり、p型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 1×10^{21}

$x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表され、 n 型キャリア濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下の 3-5 族化合物半導体であり、 p 型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下である層と、一般式 $\text{In}_a\text{Ga}_b\text{Al}_c\text{N}$ ($a+b+c=1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$) で表される p 型 3-5 族化合物半導体よりなる層とが接してなる構造を有する 3-5 族化合物半導体に係るものである。

【0009】

さらに、本発明は、〔4〕一般式 $\text{In}_u\text{Ga}_v\text{Al}_w\text{N}$ ($u+v+w=1$ 、 $0 < u \leq 1$ 、 $0 \leq v < 1$ 、 $0 \leq w < 1$) で表される 3-5 族化合物半導体よりなる層と、一般式 $\text{In}_a\text{Ga}_b\text{Al}_c\text{N}$ ($a+b+c=1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$) で表される p 型 3-5 族化合物半導体よりなる層との間に、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表され、 n 型キャリア濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下の 3-5 族化合物半導体であり、 p 型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下である層を少なくとも 1 層含む 3-5 族化合物半導体に係るものである。

【0010】

さらに、本発明は〔5〕一般式 $\text{In}_u\text{Ga}_v\text{Al}_w\text{N}$ ($u+v+w=1$ 、 $0 < u \leq 1$ 、 $0 \leq v < 1$ 、 $0 \leq w < 1$) で表される 3-5 族化合物半導体よりなる第 2 の層の上に、一般式 $\text{In}_p\text{Ga}_q\text{Al}_r\text{N}$ ($p+q+r=1$ 、 $0 \leq p \leq 1$ 、 $0 \leq q \leq 1$ 、 $0 \leq r \leq 1$) で表される前記第 2 の層よりバンドギャップが大きい n 型 3-5 族化合物半導体よりなる層が積層され、該 n 型 3-5 族化合物半導体よりなる層と一般式 $\text{In}_a\text{Ga}_b\text{Al}_c\text{N}$ ($a+b+c=1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$) で表される p 型 3-5 族化合物半導体よりなる第 3 の層との間にあって、該第 2 の層のある側の反対側に、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表され、 n 型キャリア濃度が 1

ある層を少なくとも 1 層含む 3-5 族化合物半導体に係るものである。

【0011】

また、本発明は、〔6〕一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$) で表され、 n 型キャリア濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下の $3-5$ 族化合物半導体であり、 p 型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下である $3-5$ 族化合物半導体を、有機金属気相成長法により 600°C 以上 950°C 以下の温度で成長する〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の $3-5$ 族化合物半導体の製造方法に係るものである。

【0012】

また、本発明は、〔7〕前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の $3-5$ 族化合物半導体を用いてなる発光素子に係るものである。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明における $3-5$ 族化合物半導体の製造方法としては、分子線エピタキシー（以下、MBEと記すことがある。）法、有機金属気相成長（以下、MOVPEと記すことがある。）法、ハイドライド気相成長（以下、HVPEと記すことがある。）法などが挙げられる。これらの方法のなかでは、MOVPE法が、大面積にわたり、均一な結晶成長が可能なため、特に重要である。

【0014】

MOVPE法による $3-5$ 族化合物半導体の製造には、以下のような原料を用いることができる。

3 族原料としては、トリメチルガリウム [$(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 、以下TMGと記すことがある。]、トリエチルガリウム [$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ 、以下TEGと記すことがある。] 等の一般式 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Ga}$ （ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、低級アルキル基を示す。）で表されるトリアルキルガリウム；トリメチルアルミニウム [$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$]、トリエチルアルミニウム [$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、以下TEAと記すことがある。]、トリイソブチルアルミニウム [$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$] 等の

表される 3 族原料として、トリメチルインジウム [$(\text{CH}_3)_3\text{In}$ 、以下「TMI」と記すことがある。]、トリエチルインジウム [$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{In}$ 、以下「TEI」と記すことがある。]、トリイソブチルインジウム [$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{In}$] 等の一般式 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{In}$ （ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、低級アルキル基を示す。）で表される 3 族原料を用いることができる。

I_n (ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、低級アルキル基を示す。) で表されるトリアルキルインジウム等が挙げられる。これらは、単独でまたは混合して用いられる。

【0015】

次に、5族原料としては、アンモニア、ヒドラジン、メチルヒドラジン、1,1-ジメチルヒドラジン、1,2-ジメチルヒドラジン、*t*-ブチルアミン、エチレンジアミンなどが挙げられる。これらは単独でまたは混合して用いられる。これらの原料のうち、アンモニアとヒドラジンは、分子中に炭素原子を含まないため、半導体中への炭素の汚染が少なく好適である。

【0016】

本発明に用いることができるp型ドーパントとしては、2族の金属が挙げられる。具体的には、Be、Mg、Ca、Zn、Cd、Hgが挙げられる。これらの中では、Be、Mg、Ca、Zn、Cdが簡便に用いることができ有用である。

特に、Mg、Znは、MOVPE法に適した原料が知られており、好適に用いることができる。MOVPE法に用いることができる具体的なMg原料としては、 $(C_5H_5)_2Mg$ (ビスシクロペンタジエニルマグネシウム)、 $(C_5H_4CH_3)_2Mg$ (ビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム)、 $(C_5H_4C_2H_5)_2Mg$ (ビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム、以下ECP2Mgと記すことがある。) などが挙げられる。MOVPE法に用いることができる具体的なZn原料としては、 $(C_2H_5)_2Zn$ (ジエチル亜鉛)、 $(CH_3)_2Zn$ (ジメチル亜鉛) などが挙げられる。

MOVPE法で該化合物半導体を成長する場合、成長温度は600℃以上1000℃以下が好ましい。

【0017】

〔1〕本発明の3-5族化合物半導体は、一般式 $I_n x Ga_y Al_z N$ ($x+y$

は、3-5族化合物半導体であり、 $x+y+z=1$ 、 x, y, z は、濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする。

【0018】

さらに、〔2〕本発明の3-5族化合物半導体は、一般式 $\text{In}_u\text{Ga}_v\text{Al}_w\text{N}$ ($u+v+w=1$ 、 $0<u\leq 1$ 、 $0\leq v<1$ 、 $0\leq w<1$) で表される3-5族化合物半導体よりなる第2の層と、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$ 、 $0\leq x\leq 1$ 、 $0\leq y\leq 1$ 、 $0\leq z\leq 1$) で表され、n型キャリア濃度が $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 以下の3-5族化合物半導体であり、p型ドーパント濃度が $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 以上 $1\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 以下であり、前記第2の層よりバンドギャップが大きい第1の層（以下、低キャリア濃度層と呼ぶことがある。）とが接してなる構造を有することを特徴とする。

発光素子として用いる場合には、該第2の層は、発光層の機能を有する。注入電荷を効率よく再結合発光させるためには、低キャリア濃度層は、発光層よりバンドギャップが大きい方が好ましい。低キャリア濃度層のバンドギャップは、発光層より0.1eV以上大きいことが好ましく、0.3eV以上大きいことがさらに好ましい。

また、低キャリア濃度層の好ましい膜厚は、10Å以上1μm以下である。低キャリア濃度層の膜厚が10Åより小さくても1μmより大きくても発光素子の発光効率が低下する場合がある。

【0019】

p型ドーパント濃度が $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ より小さい場合、p型不純物をドーブした化合物半導体は、n型キャリア濃度を再現性良く目的とする小さい値とすることが難しい。また、p型ドーパント濃度が 10^{21}cm^{-3} より大きい場合、p型不純物をドーブした該化合物半導体は、結晶性が低下し、 $\text{In}_u\text{Ga}_v\text{Al}_w\text{N}$ ($u+v+w=1$ 、 $0<u\leq 1$ 、 $0\leq v<1$ 、 $0\leq w<1$) で表される3-5族化合物半導体よりなる層（発光層）に積層して用いた場合、発光層の特性を低下させる場合がある。より好ましいp型不純物の濃度範囲は、 $1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 以上 $1\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 以下である。

【0020】

本発明の化合物半導体は、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$ 、 $0\leq x\leq 1$ 、 $0\leq y\leq 1$ 、 $0\leq z\leq 1$) で表され、n型キャリア濃度が $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 以下の3-5族化合物半導体であり、p型ドーパント濃度が $1\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 以上 $1\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 以下である。

ト濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下である層と、一般式 $\text{In}_a\text{Ga}_b\text{Al}_c\text{N}$ ($a+b+c=1$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$) で表される p 型 3-5 族化合物半導体よりなる層とが接してなる構造を有することを特徴とする。

バリア層の機能を有する該 p 型ドーパント濃度が特定の範囲にある層と p 型の層とが接してなる 3-5 族化合物半導体は、発光層の機能を有する一般式 $\text{In}_u\text{Ga}_v\text{Al}_w\text{N}$ ($u+v+w=1$, $0 < u \leq 1$, $0 \leq v < 1$, $0 \leq w < 1$) で表される 3-5 族化合物半導体よりなる層と組合せることにより、発光効率の優れた発光素子を得ることができる。

【0021】

さらに、〔4〕本発明の 3-5 族化合物半導体は、一般式 $\text{In}_u\text{Ga}_v\text{Al}_w\text{N}$ ($u+v+w=1$, $0 < u \leq 1$, $0 \leq v < 1$, $0 \leq w < 1$) で表される 3-5 族化合物半導体よりなる層（発光層）と、一般式 $\text{In}_a\text{Ga}_b\text{Al}_c\text{N}$ ($a+b+c=1$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$) で表される p 型 3-5 族化合物半導体よりなる層（p 型層）との間に、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$) で表され、n 型キャリア濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下の 3-5 族化合物半導体であり、p 型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下である層（低キャリア濃度層）を少なくとも 1 層含むことを特徴とする。

発光層と p 型層との間の層の少なくとも 1 つに低キャリア濃度層を設けることにより、高い発光効率の発光素子を再現性よく作製することができる。特に、低キャリア濃度層と発光層が接している場合には、効率的に電荷を発光層内で再結合させるために、低キャリア濃度層は発光層よりバンドギャップが大きい方が好ましい。低キャリア濃度層のバンドギャップは、発光層のバンドギャップより 0.1 eV 以上大きいことが好ましく、0.3 eV 以上大きいことがさらに好ましい。

さらに、発光素子に用いる場合に、特に好ましい構造として、〔5〕一般式 $\text{In}_u\text{Ga}_v\text{Al}_w\text{N}$ ($u+v+w=1$, $0 < u \leq 1$, $0 \leq v < 1$, $0 \leq w < 1$) で

表される 3-5 族化合物半導体よりなる第 2 の層の上に、一般式 $\text{In}_p\text{Ga}_q\text{Al}_r\text{N}$ ($p+q+r=1$ 、 $0 \leq p \leq 1$ 、 $0 \leq q \leq 1$ 、 $0 \leq r \leq 1$) で表される前記第 2 の層よりバンドギャップが大きい n 型 3-5 族化合物半導体よりなる層が積層され、該 n 型 3-5 族化合物半導体よりなる層と一般式 $\text{In}_a\text{Ga}_b\text{Al}_c\text{N}$ ($a+b+c=1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$) で表される p 型 3-5 族化合物半導体よりなる第 3 の層との間であって、該第 2 の層のある側の反対側に、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表され、n 型キャリア濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下の 3-5 族化合物半導体であり、p 型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下である層を少なくとも 1 層含む 3-5 族化合物半導体が挙げられる。

【0023】

例えば、該 3-5 族化合物半導体は、発光層と n 型層と低キャリア濃度層と p 型層とがこの順に接してなるものである。注入電荷を効率よく再結合発光させるためには、n 型層は、発光層よりバンドギャップが大きい方が好ましい。n 型層の発光層とのバンドギャップは、好ましくは 0.1 eV 以上、より好ましくは 0.3 eV 以上である。また、n 型層の好ましい膜厚は、10 Å 以上 1 μm 以下である。低キャリア濃度層の膜厚が 10 Å より小さくても 1 μm より大きくても発光素子の発光効率が低下する場合がある。さらに、低キャリア濃度層の好ましい膜厚は、10 Å 以上 1 μm 以下である。低キャリア濃度層の膜厚が 10 Å より小さくても 1 μm より大きくても発光素子の発光効率が低下する場合がある。

【0024】

本発明の 3-5 族化合物半導体においては、発光層の InN の混晶比が高い場合、熱的な安定性が充分でなく、結晶成長中、または半導体プロセスで劣化を起こす場合がある。このような劣化を防止する目的のため、発光層の上に、 InN 混晶比の低い層を積層し、この層に保護層としての機能を持たせることができる。

本発明における低キャリア濃度層は保護層の機能を持たない層である。

保護機能 保護層 $\text{In}_a\text{Ga}_b\text{Al}_c\text{N}$ ($a+b+c=1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$) の InN 混晶比は 5 % 以上が好ましく、さらに好ましくは InN 混晶比が 5 % 以下、 AlN 混晶比が 10 % 以上である。

発光層は一般的に熱安定性が高くないため、発光層より後に成長する低キャリア濃度層を高い温度で成長することは好ましくない。MOVPE法で低キャリア濃度層を成長する場合、発光層の劣化を抑えるためには、低キャリア濃度層の成長温度は950℃以下が好ましく、さらに好ましくは900℃以下であり、特に好ましくは850℃以下である。また、MOVPE法で低キャリア濃度層を成長する場合、良好な結晶性のためには、成長温度は600℃以上が好ましく、さらに好ましくは650℃以上であり、特に好ましくは700℃以上である。

以上説明してきたように、本発明の発光素子は、前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の3-5族化合物半導体を用いてなることを特徴とする。

【0025】

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明を詳しく説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

実施例1～4、比較例1

まず、サファイア上にGa₂Nを低温バッファ層として、不純物をドーブしないGa₂Nを約4μmの厚みに成長した。このGa₂Nの上にさらにAlGa₂N層をMg原料の供給量を変えて成長した（実施例1～4、および比較例1）。AlGa₂Nの成長については、原料としてアンモニア、トリエチルガリウム（(C₂H₅)₃Ga、以下、TEGと記すことがある。）、トリメチルアルミニウム（(CH₃)₃Al、以下、TMAと記すことがある。）、ECp2Mgを用いた。キャリアガスは窒素、成長温度は785℃である。X線回折より求めたAlN混晶比は12～16%であった。

【0026】

成長後、これらの試料を反応炉より取り出し、別のアニール炉にて1気圧の窒素気流中、800℃、20分間アニール処理を行った。アニール後、試料を光起

のキャリア濃度を求め、得られたキャリア濃度を表1に示す。

また、これらの試料について2次イオン質量分析法（SIMS）により、Mgの分析を行った。得られたMg濃度を表1に示す。

表 1 から、Mg ドープ量が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と低い場合では、n 型キャリア濃度が $1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ あるのに対して、Mg を $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上ドープして、p 型ドーパント濃度を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下の範囲とすることで、キャリア濃度を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下に制御することができることがわかる。

【表 1】

	Mg 濃度 (cm^{-3})	キャリア濃度 (cm^{-3})
比較例 1	1.1×10^{16}	1.1×10^{19}
実施例 1	4.0×10^{19}	$\leq 5 \times 10^{18}$
実施例 2	9.4×10^{19}	1×10^{17}
実施例 3	1.6×10^{20}	2×10^{16}
実施例 4	4.4×10^{20}	4×10^{16}

【0027】

実施例 5

サファイア上に、Ga N を低温バッファ層として、その上に Si をドープした n 型 Ga N 層を成長し、さらにノンドープ Ga N 層をキャリアガスとして水素を用いて 1060°C で成長した。原料としては、アンモニア、トリメチルガリウム ($(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 、以下 TMG と記すことがある。)、シランを用いた。

さらに、キャリアガスを窒素として 730°C で、 15 nm の Ga N と 2.5 nm の In Ga N を 5 対積層した多重量子井戸構造を積層し、保護層として Al Ga N を比較例 1 の条件で 25 nm 積層したのち降温し、一旦反応炉より取り出して、光学特性を評価した。

この試料を再び反応炉に戻し、窒素／アンモニアの雰囲気中で 1000°C 1 分ア

ニウムを積層した。原料として、アンモニア、トリメチルガリウム ($(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 、以下 TMG と記すことがある。)、シランを用いた。次に p 型層として、 1060°C で、水素をキャリアガスとして、Mg をドープした Ga N 層を 200 nm 積層した。成長後、実施例 1 と同様の条件でアニール

ル処理を行った後、常法により、発光素子を作製し、発光特性を調べたところ、
20 mA 駆動時で発光波長 430 nm、出力パワー 700 μ W であった。

本実施例では、試料を一旦反応炉から取り出した後、再び反応炉へ戻して、低
キャリア濃度層、および p 層を成長しているが、試料を反応炉から取り出さずに
連続して成長してもよい。

【0028】

比較例 2

保護層を 50 nm 成長し、低キャリア濃度層を成長しないことを除いては、実
施例 5 と同様に発光素子を作製し、特性を評価したところ、20 mA 駆動時で発
光波長 430 nm、出力パワー 460 μ W であった。

【0029】

実施例 6

保護層を積層せず、試料を反応炉から取り出さず、直接低キャリア濃度層を 5
0 nm 成長することを除いては実施例 5 と同様にして、高い出力パワーの発光素
子を作製することができる。

【0030】

実施例 7、8、9

実施例 5 と同様にして、サファイア基板上に n 型 GaN 層、ノンドープ GaN 層
、および多重量子井戸構造を積層したのち、保護層として AlGaIn を 6.5 nm
m さらに成長した。ただし、多重量子井戸構造の成長温度を 750 $^{\circ}$ C とした。こ
の試料について、実施例 5 とは低キャリア濃度層の作製条件を以下のように変更
して LED を作製した。すなわち、Mg ドープ量を実施例 5 と同じにして低キャ
リア濃度層の膜厚を 31 nm（実施例 7）、43.5 nm（実施例 8）としたも
の、および Mg のドープ量を実施例 5 の 2 倍とし、低キャリア濃度層の膜厚を 4
3.5 nm（実施例 9）としたものである。また比較例として、多重量子井戸構

と除いては実施例 5 と同様にして、発光素子を作製した。比較例 3 の発光素子の
均の光出力は、実施例 7、8、9 で各々 1.3 mW、1.4 mW、2.1 mW で
あったのに対して、比較例 3 は 0.95 mW であった。

以上の実施例では p 型ドーパントとして M g を用いているが、Z n を p 型ドーパントとしても同様の結果を得ることができる。

【 0 0 3 1 】

【発明の効果】

本発明の 3 - 5 族化合物半導体は、p 型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下であるので、I n G a A l N 系混晶のキャリア濃度を再現性よく低い範囲で制御するために積層して用いることができる。さらに、本発明の 3 - 5 族化合物半導体は、I n G a A l N 系混晶のキャリア濃度が再現性よく低い範囲で制御されており、該 3 - 5 族化合物半導体を用いてなる発光素子は、高い発光効率を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 InGaAlN 系混晶のキャリア濃度を再現性よく低い範囲で制御するために積層して用いることができる 3-5 族化合物半導体を提供する。さらに、 InGaAlN 系混晶のキャリア濃度が再現性よく低い範囲で制御された 3-5 族化合物半導体、および該 3-5 族化合物半導体を用いてなる高い発光効率の発光素子を提供する。

【解決手段】〔1〕一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表され、 n 型キャリア濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下の 3-5 族化合物半導体であり、 p 型ドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下である 3-5 族化合物半導体。

〔2〕前記〔1〕に記載の 3-5 族化合物半導体を用いてなる発光素子

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社